

리튬이차전지용 음극물질 TiO₂/CNTs의 전기화학적 특성

오미현·박수길
충북대학교 공업화학과

Electrochemical properties of TiO₂/CNTs composite as anode materials for lithium secondary battery system

Mi-Hyun Oh· Soo-Gil Park †
Department of Industrial Engineering Chemistry, Chungbuk National University

Abstract - The composites such as Sn-CNTs, SnSb_{0.5}-CNTs and CoSb₃-CNTs have attracted much attention in the past years owing to their good overall properties. In these samples, intermetallic compounds show high specific capacities. Recently, interest in metal oxides such as Al₂O₃, MgO and TiO₂ has been largely stimulated by the realization that they can improve the cycling stability of the Li-ion battery electrodes. The reversible capacity of the TiO₂/CNTs composite reaches 168 mAh g⁻¹ at the first cycle and remains almost constant during long-term cycling. In this study, a nanocomposite of TiO₂/CNTs was prepared by sol-gel method and its electrochemical properties as anode materials for Li-ion batteries were studied by galvanostatic cycling, cyclic voltammograms (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

1. 서 론

최근에 정보통신산업의 급속한 성장과 더불어 휴대용 전기·전자기기의 전원과 고 신뢰도를 요구하는 이차전지 산업에 대한 관심이 증대되고 있다. 특히 최근들어 휴대폰, 노트북, 휴대 TV 등 이동식 전자제품들의 수요가 급증하면서 리튬이차전지의 경량화와 성능향상의 중요성이 점차 증가되고 있다. 리튬 이차전지에 사용되는 전극 재료는 높은 에너지밀도, 충방전시의 가역성, 전해질에 대한 화학적 안정성과 리튬이온의 삽입/탈리반응이 가능하며 부피변화를 구조적으로 수용할 수 있어야 한다. 리튬 이온 전지의 음극으로는 탄소 혹은 흑연계 소재를 주로 사용하고 있으며 Carbon, nanotubes (CNTs)는 독특한 특성 때문에 리튬이온 전지의 potential anode 물질로서 연구되어 왔다[1,2]. 탄소 계 소재는 사용하는 전해질의 종류에 따라 전기화학적 특성이 다양하기 때문에 음극 표면에서 리튬 금속이 석출되는 것을 방지하고 리튬 이온이 음극 소재의 층 사이로 삽입/탈리될 수 있는 액체전해질을 선택하는 것이 중요하다. Graphite 층 사이의 공간, 즉 공간의 무질서는 매우 불완전한 구조 형태를 발생시키고 중핵은 큰 삽입 용량을 가능케 할 수 있다. 하지만 CNTs 전극 표면은 액상 전해질 내의 전극반응에서 사이클 진행 동안의 capacity fading 현상이 높게 나타난다[3]. 또한 surface film 형성은 전극의 저항을 증가시키고 전기화학적 특성은 감소시킨다. 이러한 단점들을 극복하기 위하여 대안의 방법을 고안해 왔다. 그 중 하나가 carbon-base composite 물질을 사용하는 것이다. Sn-CNTs, SnSb_{0.5}-CNTs, CoSb₃-CNTs와 같은 합성물은 그것들의 전형적인 좋은 특성으로 인하여 지난해에 많은 관심을 끌어들였다[4,5,6]. 이러한 샘플, 즉 금속 화합물은 높은 비용량을 보여준다. 최근에, Al₂O₃, MgO와 TiO₂와 같은 금속 산화물의 관심은 리튬 이온 전지용 전극의 사이클 안정성을 향상시킬 수 있는 물질로서 크게 각광받고 있다[7,8,9].

본 연구에서는, 졸-겔 방법으로 제조된 TiO₂/CNTs nanocomposite를 리튬이온전지용 음극물질로서의 전기화학적 특성을 galvanostatic cycling, CV, electrochemical impedance spectroscopy (EIS)에 의해서 연구하였다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 TiO₂/CNT 전극 제조

본 연구에서 사용된 TiO₂/CNT는 졸-겔 방법으로 제조되었으며 제조된 물질은 X-선 회절 분석기 (XRD, SCINTAG DM2000)를 통하여 결정구조를 확인하였으며 주사전자 현미경 (SEM, Hitachi S-70)을 사용하여 입자의 표면을 관찰하였다. 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 얻어진 TiO₂/CNT 파우더를 활물질로 하여 작업 전극을 제조하였다. TiO₂/CNT powder, ketjen black과 PVDF를 weight ratio 85:5:10으로

하여 NMP에 용해시킨 후 교반하였다. 그 슬러리는 집전체 Ni foam 위에 knife casting 방법으로 코팅하였다. 그 후에 120°C에서 12시간 동안 진공 건조된 후의 전극은 argon gas가 충전된 glove box 내에서 수분을 완전히 제거하였다. 코팅된 활물질만의 무게를 각각 측정하였다

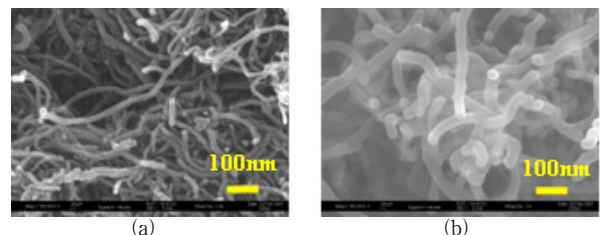
2.1.2 전기화학적 특성 평가

TiO₂/CNT 전극을 작업 전극으로 하고 상대전극과 기준전극은 리튬 금속을 사용하였다. 따라서 초기의 셀 구성은 Li metal/electrolyte/TiO₂/CNT와 같이 구성하였고 액상 전해질은 1M LiBF₄/PC를 사용하였다. Galvanostatic charge-discharge test는 0.05~2.5V (vs. Li/Li+)의 cut-off voltage로 WBCS 3000(Won-A Tech. Co. 시스템으로 수행하였다. CV 실험은 HZ-3000, KOKUTO DENKO Co.을 이용하여 scan rate 0.5mV/s로 수행하였다. 또한 Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)를 수행했다. EIS의 주파수는 0.01Hz 부터 100Hz의 범위에서 수행하였으며 모든 전기화학적 특성 평가는 아르곤 가스가 충전된 실온의 glove box에서 수행하였다.

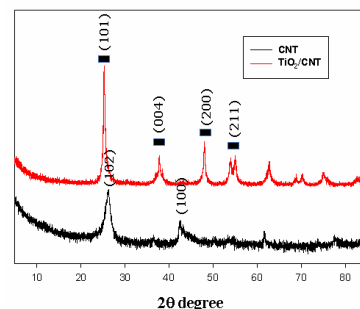
2.2 결과 및 고찰

2.2.1 전극 물질 평가

활물질의 입자 크기, 결정도 및 형상은 리튬 이온의 삽입과 탈리에 영향을 주는 중요한 특성이다. 합성된 TiO₂/CNT와 CNT의 표면의 형상을 비교하기 위한 SEM image는 Fig. 1에서 보여준다. CNT에 TiO₂를 composite 시키기 전과 후의 SEM image를 비교해 본 결과 CNT에 TiO₂를 composite 시킨 powder는 CNT의 형상을 그대로 유지하고 있었으며 외경은 약 20nm로서 거의 동일하였다. SEM image만으로는 composite의 결과를 관찰할 수 없었으며 이를 보완하기 위하여 XRD를 통하여 결정성을 관찰하였다.



<Fig. 1> SEM image of (a) carbon nanotubes and (b) TiO₂/CNT composite powder.

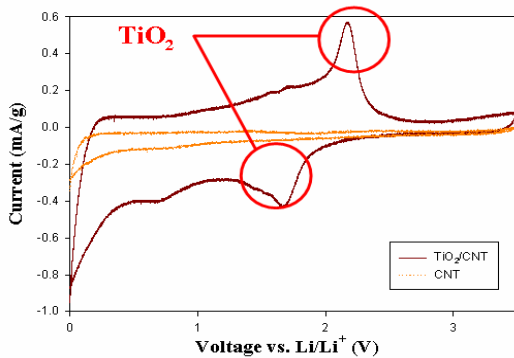


<Fig. 2> X-ray diffraction patterns of CNT and TiO₂/CNT (■: anatase)

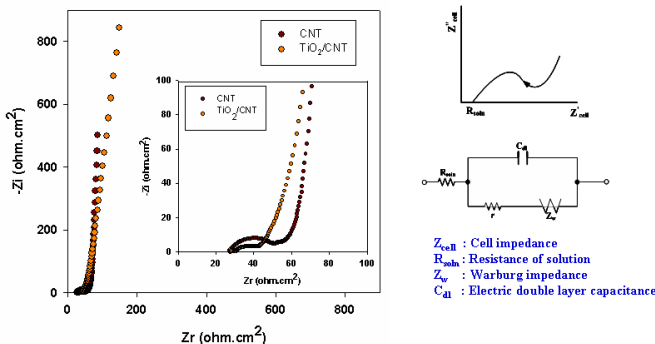
Fig. 2는 졸-겔 방법을 이용하여 CNT에 TiO₂를 composite 시킨 powder와 CNT의 결정성을 비교하기 위한 XRD 패턴이다. Figure에서 TiO₂/CNT composite는 20~60° 부근에서 (101), (004), (200)과 (211) 피크가 잘 나타난 것에서 합성된 분말은 anatase phase TiO₂의 구조가 잘 발달되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 불순물이 없음을 확인하였고 사프한 피크를 보여준다. 즉, 높은 각도의 결정성을 나타낸다. XRD data를 통하여 계산된 격자 상수에 따른 d값은 Bragg's 식을 사용하여 계산되었다. Fig. 2에서 관측된 주요 피크의 d는 각각 0.81Å(101), 1.28 Å(004), 1.73 Å(200), 1.71 Å(211)이다.

2.2.2 전기화학적 특성

제조된 TiO₂/CNT composite powder를 리튬이온전지용 전극으로 사용하기 위하여 전극의 전기화학적 특성을 수행하였다. Fig. 3는 CNTs와 TiO₂/CNTs 전극의 Cyclic voltammetry (CV) 커브를 보여준다. TiO₂/CNT 전극은 2.5V 이상의 범위에서만 산화 및 환원 반응을 보다 명확하게 관찰할 수 있었다. Fig. 3에서 보여지는 바와 같이 0.0~3.5V 범위에서 0.5mV/s의 주사속도로 CV를 진행하였을 때 CNT보다는 TiO₂/CNT의 전기화학적 특성이 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있었다. CNT전극은 TiO₂/CNT전극에 비해 비가역적인 거동을 보였다. TiO₂/CNTs 화합물은 전기화학적 리튬 삽입과 탈리를 위한 좋은 가역성을 갖는 반면 CNT전극은 명백한 피크가 나타나지 않은 것을 CV 커브를 통하여 관찰할 수 있다. 또한 TiO₂/CNT전극은 CNT전극과 비교하였을 때 넓은 전기이중층 특성을 나타냄으로서 좋은 사이클 특성을 나타낼 것을 짐작할 수 있었다. 1.55와 2.37V에서 cathodic/anodic 피크의 한 쌍을 얻었다. 그것은 anatase 전극과 일치한다[10].



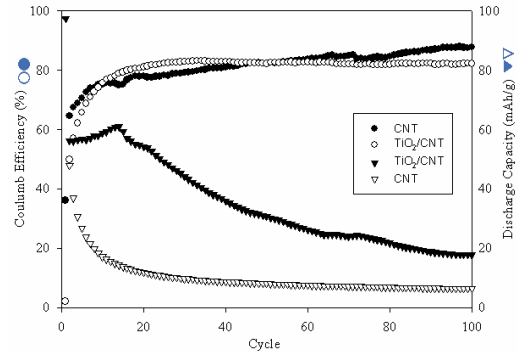
<Fig. 3> Cyclic voltammogram of the CNT and TiO₂/CNT electrodes (85:10:5, 1M LiBF₄/PC, Ni foam) with a scan rate of 0.5mV/s in the potential range of 0~3.5V



<Fig. 4> The impedance plots of the CNT and TiO₂/CNT electrodes (85:10:5, 1M LiBF₄/PC, Ni foam) within 100KHz ~ 10mHz.

Fig. 4은 CNTs와 TiO₂/CNT 전극의 임피던스 결과를 보여준다. 기존의 연구에 따르면[11], 높은 주파수 semicircle은 SEI 층을 통한 Li-ion이동을 나타내고, 중간 주파수 semicircle은 전극/전해질 계면을 통해 옮기는 충전과 관련된다. 그리고 낮은 주파수에서 경사진 선은 벌크 물질안에서 Li-ion들의 고체상태 확산을 나타낸다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 semicircle의 형태는 정확한 반원의 형태에서는 약간 벗어난 형태를 보인다. 주파수는 100KHz ~ 10mHz의 범위에서 측정하였다. Fig. 4에서 보듯이 TiO₂/CNT 전극의 임피던스가 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 이는 금속산화물의 첨가로 기존의 탄소재료와 전해질에 의해 생긴 표면 피막 이외에 금속 산화물과 리튬 이온에 의한 또다른 형태의 피막의 형성으로 인해 이온 전도도가 향상되었음을 의미한다.

2.2.3 사이클 특성



<Fig. 5> The cycle characteristics of the CNT and TiO₂/CNT electrodes (85:10:5, 1M LiBF₄/PC, Ni foam) at current density 0.1mA/cm² in the cut off voltage of 0.05~2.5V.

Fig. 5은 CNTs와 TiO₂/CNTs의 사이클 거동을 비교하였다. CNTs 전극은 초기 용량은 TiO₂/CNT 전극에 비하여 고용량을 내었지만 사이클이 진행되는 동안의 쿨롱효율은 82%를 나타내었다. 반면 TiO₂/CNT composite 전극은 90%의 쿨롱효율을 나타내었다. Fig. 5을 통하여 TiO₂/CNTs composite 전극은 사이클 특성과 높은 가역적 비 용량이 향상된 것을 보여준다. 따라서 금속산화물 TiO₂는 사이클 특성을 안정화 시킬 수 있었다. CNT의 큰 C_{irr}는 CNT표면위의 dioxygen 분자나 oxygenated functional 그룹, CNTs 표면위의 SEI film의 형성과 전해질 분해와 같은 다양한 원인에 있다고 생각한다. Fig. 5으로부터 TiO₂/CNT composite 내의 TiO₂ nanoparticle은 TiO₂/CNTs 표면위의 표면필름의 형성을 억제할 뿐만 아니라 부가적인 Li 저장의 역할을 할 수 있고 그것은 포괄적인 가역 용량에 기여함으로써 쿨롱효율이 90%에 이를 수 있는 것으로 사료된다.

3. 결론

TiO₂/CNT nanocomposite는 나노사이즈 TiO₂의 간단한 졸-겔 방법에 의하여 제조되었으며 XRD를 통하여 TiO₂/CNT composite는 anatase phase TiO₂의 결정성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한 TiO₂/CNT composite 내의 TiO₂는 이온 전도도를 향상시켰고 TiO₂/CNT composite전극은 단독의 CNT 전극 보다 90%의 높은 쿨롱효율을 보였다. 이러한 결과들로부터 TiO₂뿐만 아니라 다양한 금속산화물의 성분 함량을 최적화 할 수 있다면 현재 연구되고 있는 대부분의 리튬 이온 전지의 부극으로 사용되고 있는 CNT의 성능 및 수명에서 향상된 특성을 보일 것으로 사료된다.

[감사의 글]

본 연구는 산업자원부에서 시행한 에너지·자원 기술개발사업의 지원으로 추진한 에너지관리공단 학술진흥사업에 의해 수행된 연구입니다.

[참고 문헌]

- [1] Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, J. Power Sources, 114, 228, (2003)
- [2] R.P. Raffaele, B.J. Landi, J.D. Harris, S.G. Bailey, A.F. Hepp, Mater. Sci. Eng., B, Solid-State Mater. Adv. Technol. 116, 233, (2005)
- [3] J.S. Gnanaraj, V.G. Pol, A. Gedanken, D. Aurbach, Electrochem. Commun. 5, 940, (2003)
- [4] T.P. Kumar, R. Ramesh, Y.Y. Lin, G.T.-K. Fey, Electrochem. Commun. 6, 520, (2004)
- [5] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z.L. Liu, Carbon 41, 959, (2003)
- [6] J. Xie, X.B. Zhao, G.S. Cao, M.J. Zhao, Electrochim. Acta 50, 2725, (2004)
- [7] J.H. Ahm, G.X. Wang, J. Yao, H.K. Liu, S.X. Dou, J. Power Sources 119,121, 45, (2003)
- [8] Z.Y. Peng, Z. Shi, M.L. Liu, Chem. Commun. 21, 2125. (2000)
- [9] Z.R. Zhang, H.S. Liu, Z.L. Gong, Y. Yang, J. Power Sources 129, 101, (2004)
- [10] H. Huang, W.K. Zhang, X.P. Gan, C. Wang, L. Zhang, J. Materials Letters 61, 296 - 299, (2007)
- [11] J. Xie, X.B. Zhao, G.S. Cao, M.J. Zhao, Electrochim. Acta 50, 2725, (2004)